(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号
特開2001－102642
（P2001－102642A）
(43)公開日　平成13年４月13日(2001.4.13)

(51)Int.Cl.'	識別記号	ＦＩ	ﾃｰﾏｺｰﾄﾞ(参考)
Ｈ０１Ｌ　35/18		Ｈ０１Ｌ　35/18	
35/34		35/34	

審査請求　未請求　請求項の数９　ＯＬ　（全７頁）

(21)出願番号　特願平11－273088

(22)出願日　平成11年９月27日(1999.9.27)

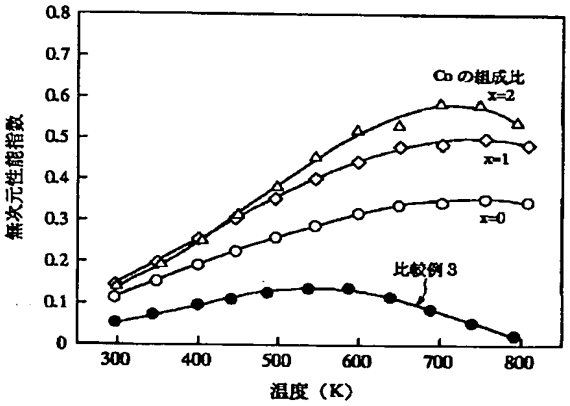
特許法第30条第１項適用申請有り　1999年３月28日　社団法人応用物理学会発行の「1999年（平成11年）春季第46回応用物理学関係連合講演会講演予稿集　第０分冊」に発表

(71)出願人　391025660
財団法人やまぐち産業振興財団
山口県山口市熊野町１番10号
(72)発明者　小柳　剛
山口県宇部市常盤台１丁目５－18－503
(72)発明者　長本　泰征
山口県宇部市西梶返２－４－10　サンライズ梶返202号
(74)代理人　100080001
弁理士　筒井　大和　（外２名）

(54)【発明の名称】　熱電変換材料およびその製造方法

(57)【要約】
【課題】　高い熱電性能を有するフィルド・スクッテルダイト化合物を得ることのできる技術を提供する。
【解決手段】　Fe_4Sb_{12}、またはＦｅの一部をＣｏで置き換えた$Fe_{4-x}Co_xSb_{12}$が作りだすスクッテルダイト単位格子の２つの空の枠内に、イオン半径の大きい二価のイオンであるＹｂをゲスト原子として挿入する。

図　9



【特許請求の範囲】
【請求項１】　スクッテルダイト単位格子の複数の空の枠にイッテルビウムを内包したフィルド・スクッテルダイト化合物であることを特徴とする熱電変換材料。
【請求項２】　請求項１記載の熱電変換材料において、前記スクッテルダイト単位格子が鉄アンチモンで構成されたフィルド・スクッテルダイト化合物であることを特徴とする熱電変換材料。
【請求項３】　請求項２記載の熱電変換材料において、前記フィルド・スクッテルダイト化合物の組成式が$YbFe_4Sb_{12}$で表わされることを特徴とする熱電変換材料。
【請求項４】　請求項１記載の熱電変換材料において、前記スクッテルダイト単位格子が鉄コバルトアンチモンで構成されたフィルド・スクッテルダイト化合物であることを特徴とする熱電変換材料。
【請求項５】　請求項４記載の熱電変換材料において、前記フィルド・スクッテルダイト化合物の組成式が$YbFe_{4-x}Co_xSb_{12}$で表わされることを特徴とする熱電変換材料。
【請求項６】　請求項５記載の熱電変換材料において、前記フィルド・スクッテルダイト化合物は組成比ｘを０～４の値とする４元化合物であることを特徴とする熱電変換材料。
【請求項７】　イッテルビウムを研磨する研磨工程と、前記研磨工程で得られたイッテルビウム、鉄およびアンチモンを秤量する秤量工程と、前記秤量工程で得られた材料を黒鉛るつぼに入れて溶融し、その後冷却してインゴットを作製する溶融工程と、前記溶融工程で得られた材料を粉砕する粉砕工程と、前記粉砕工程で得られた材料を焼結する焼結工程とを有することを特徴とする熱電変換材料の製造方法。
【請求項８】　請求項７記載の熱電変換材料の製造方法において、前記研磨工程、前記溶融工程、前記粉砕工程および前記焼結工程は不活性ガス雰囲気中で行われることを特徴とする熱電変換材料の製造方法。
【請求項９】　請求項７記載の熱電変換材料の製造方法において、前記粉砕工程で得られた材料は、放電プラズマ法によって焼結されることを特徴とする熱電変換材料の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】本発明は、熱を電気に変換する機能と電気を熱に変換する機能とを備えた熱電変換素子に関し、特に、ゼーベック効果を利用した熱を電気に変換する機能を有する熱電変換材料に適用して有効な技術に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】熱電材料の性能を向上する方法の一つに、電子的な特性をあまり変えずに合金散乱または粒界散乱を利用して格子熱伝導率だけを低下させる方法がある。これには性能指数値が最大となるように合金組成比や粒界の粒径を最適化する必要があるが、これに加えて結晶構造の重要性が指摘されている。
【０００３】すなわち、良い熱電材料とは基本的な結晶構造の枠を作り出す原子と、この枠（原子のかご）の中に弱く結合した別の原子もしくは分子を内包する構造を持つものであり、この枠を担っている原子の起動が電気伝導等の電子的な性質を受け持ち、弱く結合した原子は電子的な性質に寄与せず、単に格子熱伝導率を低下させる役割をすると考えられている。
【０００４】この理想的な結晶構造を持ち、弱く結合しているゲスト原子により格子熱伝導率を低減することが可能な材料としてフィルド・スクッテルダイト化合物が注目されている。フィルド・スクッテルダイト構造を有する物質の一般的な形はRM_4X_{12}で表され、ここで基本的な結晶構造の枠を作る原子であるＸはリン（Ｐ）、砒素（Ａｓ）、アンチモン（Ｓｂ）、Ｍは鉄（Ｆｅ）、ルテニウム（Ｒｕ）、オスミウム（Ｏｓ）、ゲスト原子となるＲはランタン（Ｌａ）、セリウム（Ｃｅ）、プラセオジウム（Ｐｒ）、ネオジム（Ｎｄ）、ユーロピウム（Ｅｕ）が知られている。なかでもＳｂ化合物に希土類原子であるＬａまたはＣｅをゲスト原子として挿入したフィルド・スクッテルダイト化合物では、室温においてガラス状のシリカ（SiO_2）と同程度の格子熱伝導率を有している。
【０００５】なお、$LaFe_3CoSb_{12}$または$CeFe_3CoSb_{12}$の組成をもつフィルド・スクッテルダイト化合物については、例えばサイエンス（Science, 272, p1325, 1996. B.C. Sales, D. Mandrus and R.K. Williams）に記載されている。
【０００６】ところで、熱電変換系の効率は、性能指数（figure of merit）と呼ばれる物質パラメータによって表現される。性能指数Ｚは以下の式、
$Z=\alpha^2\sigma/\kappa$
で示される。ここで、αは単位温度当たり発生する熱起電力の大きさを示すゼーベック係数（Ｖ／Ｋ）、σは電気伝導率（$\Omega^{-1}cm^{-1}$）、κは熱伝導率（Ｗ／ｃｍＫ）であり、$\alpha^2\sigma$は出力因子（Power Factor）と呼ばれる。
【０００７】この性能指数は、以下の式で示される物質因子（Material Factor）βが大きいと、大きくなることが知られている。
【０００８】$\beta=Nk_B T\mu/(e\kappa_L)$
$\propto m^{*3/2}(\mu/\kappa_L)$
ここで、Ｎは有効状態密度、k_Bはボルツマン定数、Ｔは絶対温度、ｅは電子の電荷量、μは移動度（cm^2/Vs）、κ_Lは熱伝導率κの格子振動による成分、m^*はキャリア（電子または正孔）の有効質量である。
【０００９】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、LaまたはCeフィルド・スクッテルダイト化合物の室温における熱伝導率は、他の高い熱電性能が期待される材料、例えば$CoSb_3$に代表される2元系スクッテルダイト化合物のものと比して相対的に小さい値が得られているが、計算値である3～5mW／cmKと比較すると3～4倍も大きい値となっており、フィルド・スクッテルダイト化合物の構成元素の最適化という課題が残されている。

【0010】本発明の目的は、高い熱電性能を有するフィルド・スクッテルダイト化合物を得ることのできる技術を提供することにある。

【0011】本発明の前記ならびにその他の目的と新規な特徴は、本明細書の記述および添付図面から明らかになるであろう。

【0012】

【課題を解決するための手段】本願において開示される発明のうち、代表的なものの概要を簡単に説明すれば、次のとおりである。

【0013】（1）本発明の熱電変換材料は、スクッテルダイト単位格子の複数の空の枠にイッテルビウム（Yb）を内包したフィルド・スクッテルダイト化合物である。

【0014】（2）本発明の熱電変換材料は、前記（1）記載の熱電変換材料において、前記スクッテルダイト単位格子を$YbFe_4Sb_{12}$で構成されたフィルド・スクッテルダイト化合物とするものである。

【0015】（3）本発明の熱電変換材料は、前記（1）記載の熱電変換材料において、前記スクッテルダイト単位格子を$YbFe_{4-x}Co_xSb_{12}$で構成されたフィルド・スクッテルダイト構造の4元化合物とするものである。

【0016】（4）本発明の熱電変換材料の製造方法は、Ybをアルゴン（Ar）雰囲気中で研磨する工程と、Yb、FeおよびSbを秤量する工程と、秤量した材料を黒鉛るつぼに入れてAr雰囲気中で溶融し、その後冷却してインゴットを作製する工程と、溶融した材料をAr雰囲気中で粉砕する工程と、粉砕した材料を放電プラズマ焼結法によってAr雰囲気中で焼結する工程とを有するものである。

【0017】上記した手段によれば、フィルド・スクッテルダイト化合物である$YbFe_4Sb_{12}$は出力因子の低減を招くことなく、フォノンの平均自由行程を隣接原子間距離と仮定した最小の格子熱伝導率の理論値とほぼ同程度の格子熱伝導率が得られるので、相対的に高い無次元性能指数（dimensionless figure of merit ：ZT）を得ることが可能となる。また、Feの一部をCoでサイト置換した$Fe_{4-x}Co_xSb_3$のスクッテルダイト単位格子に、Ybをゲスト原子として挿入したフィルド・スクッテルダイト化合物$YbFe_{4-x}Co_xSb_3$においては、さらにキャリア密度の最適化が可能となり、無次元性能指数の向上を図ることができる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。

【0019】なお、実施の形態を説明するための全図において同一機能を有するものは同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。

【0020】（実施の形態1）本発明の一実施の形態である熱電材料は、フィルド・スクッテルダイト構造を有し、希土類元素にイオン半径の大きい二価のイオンであるYbを用いたものであって、$YbFe_4Sb_{12}$で示される。すなわち、この熱電材料は、Fe_4Sb_{12}が作りだすスクッテルダイト単位格子の2つの空の枠内に、Ybをゲスト原子として挿入することによって格子熱伝導率の低減が図られたものである。

【0021】次に、本実施の形態1である$YbFe_4Sb_{12}$の製造方法の一例を図1に示す工程図を用いて説明する。

【0022】まず、YbをAr雰囲気中で研磨した後（工程100）、Yb、FeおよびSbを秤量する（工程101）。Yb、FeおよびSbの混合比は、例えばYb：Fe：Sb＝1．05：4：13であり、後の製造工程における損失を見越して化学量論的組成比よりYbおよびSbは過剰に秤量される。

【0023】次に、秤量した材料を黒鉛るつぼに入れてAr雰囲気中で1時間程度溶融し、その後冷却してインゴットを作製した（工程102）。この溶融温度は、例えば1000℃程度である。次いで、作製したインゴットをAr雰囲気中でステンレス鉢を用いて粉砕した後（工程103）、得られた粉砕物を放電プラズマ焼結法を用いてAr雰囲気中で焼結することによって$YbFe_4Sb_{12}$が作製される（工程104）。放電プラズマ焼結法における焼結温度は、例えば550℃程度、焼結圧力は、例えば40MPa程度、焼結時間は、例えば10分程度である。

【0024】前記方法により作製した$YbFe_4Sb_{12}$は、例えばX線回折測定による結晶構造および格子定数の評価を行い、主要な熱電特性として、電気伝導率、ゼーベック係数および熱伝導率を測定した。電気伝導率およびゼーベック係数は300～900Kの温度範囲で測定され、熱伝導率はレーザーフラッシュ法によって測定された。

【0025】次に、$YbFe_4Sb_{12}$が有する諸特性を、図2～図4を用いて以下に詳しく説明する。図2は、$YbFe_4Sb_{12}$のゼーベック係数の温度依存性を示すグラフ図、図3は、$YbFe_4Sb_{12}$の電気伝導率の温度依存性を示すグラフ図、図4は、$YbFe_4Sb_{12}$の格子熱伝導率の温度依存性を示すグラフ図である。なお、図中、比較例1としてフィルド・スクッテルダイ

ト化合物$LaFe_4Sb_{12}$、比較例2としてフィルド・スクッテルダイト化合物$CeFe_4Sb_{12}$、比較例3としてスクッテルダイト化合物$CoSb_3$の熱電特性を示す。

【００２６】作製された試料は、X線回折パターンからフィルド・スクッテルダイト化合物$YbFe_4Sb_{12}$であることが確認された。また、イオン半径の大きい二価のイオンであるYbで構成される$YbFe_4Sb_{12}$の格子定数は９．１５７Åであり、例えば三価のイオンであるLaで構成される$LaFe_4Sb_{12}$の格子定数（９．１４０Å）またはCeで構成される$CeFe_4Sb_{12}$の格子定数（９．１３７Å）と比して相対的に大きい。

【００２７】図２に、$YbFe_4Sb_{12}$のゼーベック係数の温度依存性を示し、図３に、$YbFe_4Sb_{12}$の電気伝導率の温度依存性を示す。温度が高くなるに従ってゼーベック係数は徐々に増加するが、電気伝導率は徐々に減少する。また、$YbFe_4Sb_{12}$のゼーベック係数は、比較例１、２と比して相対的に僅かに低いが、$YbFe_4Sb_{12}$の電気伝導率は、比較例１、２と比して相対的に高い値を示している。これは、$YbFe_4Sb_{12}$のキャリア密度が若干大きいことに起因すると考えられる。

【００２８】前記図２に示したゼーベック係数および前記図３に示した電気伝導度から算出される$YbFe_4Sb_{12}$の出力因子は、比較例１、２と同程度であり、二価のイオンであるYbによって構成されたフィルド・スクッテルダイト化合物において出力因子の低減は生じない。

【００２９】図４に、$YbFe_4Sb_{12}$の格子熱伝導率の温度依存性を示す。３００～６５０Kの温度範囲においては、比較例１、２の格子熱伝導率と比して$YbFe_4Sb_{12}$の格子熱伝導率は相対的に小さく、５５０Kの温度では約６mV／cmKの理論値に近い格子熱伝導率が得られる。

【００３０】このように、本実施の形態１によれば、フィルド・スクッテルダイト化合物$YbFe_4Sb_{12}$は出力因子の低減を招くことなく、理論値とほぼ同程度の格子熱伝導率を得ることができる。

【００３１】（実施の形態２）本発明の他の実施の形態である熱電材料は、フィルド・スクッテルダイト構造を有し、希土類元素にイオン半径の大きい二価のイオンであるYbを用いたものであって、$YbFe_{4-x}Co_xSb_{12}$で示される。すなわち、この熱電材料はFeの一部をCoで置き換えた$Fe_{4-x}Co_xSb_3$が作りだすスクッテルダイト単位格子の２つの空の枠内に、Ybをゲスト原子として挿入することによって格子熱伝導率の低減が図られたものである。

【００３２】次に、$YbFe_{4-x}Co_xSb_{12}$が有する諸特性を、図５～図８を用いて以下に詳しく説明する。図５は、$YbFe_{4-x}Co_xSb_{12}$におけるYb充填率とCoの組成比xとの関係を示すグラフ図、図６は、$YbFe_{4-x}Co_xSb_{12}$のゼーベック係数の温度依存性を示すグラフ図、図７は、$YbFe_{4-x}Co_xSb_{12}$の電気伝導率の温度依存性を示すグラフ図、図８は、$YbFe_{4-x}Co_xSb_{12}$の格子熱伝導率の温度依存性を示すグラフ図、図９は、$YbFe_{4-x}Co_xSb_{12}$の無次元性能指数の温度依存性を示すグラフ図である。

【００３３】図５に、$YbFe_{4-x}Co_xSb_{12}$におけるYb充填率とCoの組成比xとの関係を示す。なお、Yb充填率はリートベルト解析法により評価した。Coの組成比x、すなわちCoのサイト置換量が増加するに従って、Yb充填率は減少することがわかる。

【００３４】図６に、$YbFe_{4-x}Co_xSb_{12}$のゼーベック係数の温度依存性を示す。Coの組成比xが０、１および２の$YbFe_{4-x}Co_xSb_{12}$は、正のゼーベック係数を示し、温度が高くなるに従ってゼーベック係数は徐々に増加する。Coの組成比が３の$YbFeCo_3Sb_{12}$は正のゼーベック係数を示すが、温度が高くなるに従ってゼーベック係数は徐々に増加し、最大値を有して減少する。さらにCoの組成比が４の$YbCo_4Sb_{12}$は、負のゼーベック係数を示し、温度が高くなるに従ってゼーベック係数は徐々に増加する傾向にある。また、$YbFe_{4-x}Co_xSb_{12}$のCoの組成比xが増加するに従って、ゼーベック係数の絶対値は増加する傾向にある。

【００３５】図７に、$YbFe_{4-x}Co_xSb_{12}$の電気伝導率の温度依存性を示す。温度が高くなるに従って電気伝導率は徐々に減少する。さらに、$YbFe_{4-x}Co_xSb_{12}$の電気伝導率は、Coの組成比xが増加するにつれて減少するが、x＝４では逆に増加している。

【００３６】これらのゼーベック係数、電気伝導率のCo組成比xの依存性は、$YbFe_{4-x}Co_xSb_{12}$のキャリア密度に関係している。$YbFe_{4-x}Co_xSb_{12}$のキャリア密度は、$CoSb_3$（Co_4Sb_{12}）を半導体とすると、FeはCoより電子が１個少なく、２価の陽イオンとなるYbは電子を２個供給するため、Yb充填率のCo組成比xの依存性を考慮して、それらの兼ね合いで、$YbFe_4Sb_{12}$のキャリアは正孔となり、Coの組成比xが増加するにつれて、価電子帯中の正孔が埋まりキャリア密度が減少する。さらに、xが増加してx＝４となると、キャリアは電子となる。定性的には、このようなことで、$YbFe_{4-x}Co_xSb_{12}$のキャリア密度を説明でき、それに対応して、ゼーベック係数、電気伝導率が変化している。

【００３７】図８に、$YbFe_{4-x}Co_xSb_{12}$の格子熱伝導率の温度依存性を示す。温度が高くなるにつれて、格子熱伝導率は徐々に減少するが、６５０K付近からは逆に上昇する。また、Coの組成比xが増加するにつれて、格子熱伝導率は増加する傾向にあるが、これはYb充填率の減少に関係していると考えられる。

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - http://www.sughrue.com

【００３８】次に、図9に、Ｃｏの組成比ｘを０、１および２としたＹｂＦｅ$_{4-x}$ Ｃｏ$_x$ Ｓｂ$_{12}$の無次元性能指数の温度依存性を示す。図中、比較例３としてＣｏＳｂ$_3$ の無次元性能指数を示す。７００Ｋの温度においてＣｏの組成比が２のＹｂＦｅ$_2$Ｃｏ$_2$ Ｓｂ$_{12}$の無次元性能指数は最大値となり、約０．６程度の値を示す。

【００３９】このように、本実施の形態２によれば、Ｆｅの一部をＣｏで置き換えたＦｅ$_{4-x}$ Ｃｏ$_x$ Ｓｂ$_3$ のスクッテルダイト単位格子に、Ｙｂをゲスト原子として挿入したフィルド・スクッテルダイト化合物ＹｂＦｅ$_{4-x}$ Ｃｏ$_x$ Ｓｂ$_{12}$においては、ｓさらにキャリア密度の最適化が可能となり、無次元性能指数の向上を図ることができる。

【００４０】以上、本発明者によってなされた発明を発明の実施の形態に基づき具体的に説明したが、本発明は前記実施の形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能であることはいうまでもない。

【００４１】

【発明の効果】本願によって開示される発明のうち、代表的なものによって得られる効果を簡単に説明すれば、以下のとおりである。

【００４２】本発明によれば、Ｆｅ$_4$ Ｓｂ$_{12}$、またはＦｅの一部をＣｏで置き換えたＦｅ$_{4-x}$ Ｃｏ$_x$ Ｓｂ$_3$ が作りだすスクッテルダイト単位格子の２つの空の枠内に、Ｙｂをゲスト原子として挿入することによって、高い熱電性能を有するフィルド・スクッテルダイト化合物を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の一実施の形態であるＹｂＦｅ$_4$ Ｓｂ$_{12}$の製造方法を示す工程図である。

【図２】本発明の一実施の形態であるＹｂＦｅ$_4$ Ｓｂ$_{12}$のゼーベック係数の温度依存性を示すグラフ図である。

【図３】本発明の一実施の形態であるＹｂＦｅ$_4$ Ｓｂ$_{12}$の電気伝導率の温度依存性を示すグラフ図である。

【図４】本発明の一実施の形態であるＹｂＦｅ$_4$ Ｓｂ$_{12}$の格子熱伝導率の温度依存性を示すグラフ図である。

【図５】本発明の他の実施の形態であるＹｂＦｅ$_{4-x}$ Ｃｏ$_x$ Ｓｂ$_{12}$のＹｂ充填率とＣｏの組成比ｘとの関係を示すグラフ図である。

【図６】本発明の他の実施の形態であるＹｂＦｅ$_{4-x}$ Ｃｏ$_x$ Ｓｂ$_{12}$のゼーベック係数の温度依存性を示すグラフ図である。

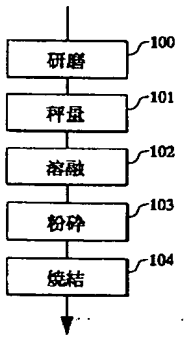
【図７】本発明の他の実施の形態であるＹｂＦｅ$_{4-x}$ Ｃｏ$_x$ Ｓｂ$_{12}$の電気伝導率の温度依存性を示すグラフ図である。

【図８】本発明の他の実施の形態であるＹｂＦｅ$_{4-x}$ Ｃｏ$_x$ Ｓｂ$_{12}$の格子熱伝導率の温度依存性を示すグラフ図である。

【図９】本発明の他の実施の形態であるＹｂＦｅ$_{4-x}$ Ｃｏ$_x$ Ｓｂ$_{12}$の無次元性能指数の温度依存性を示すグラフ図である。

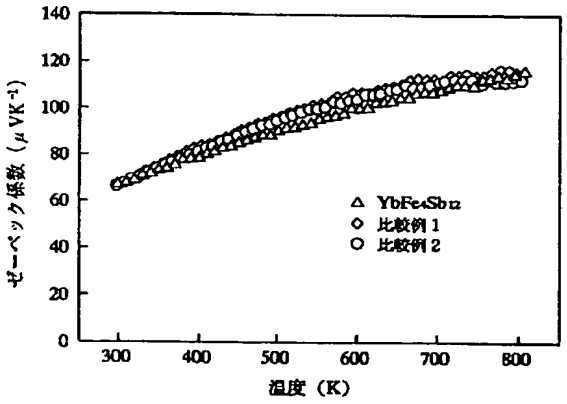
【図１】

図 1



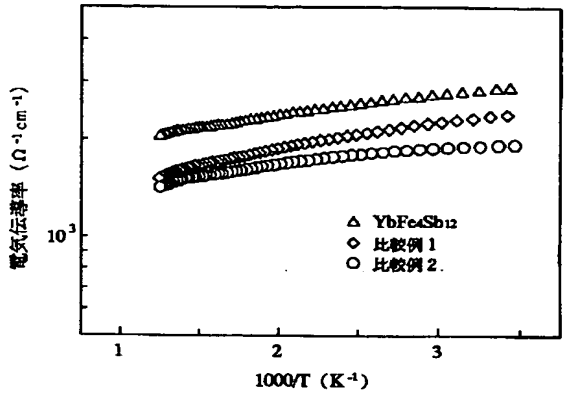
【図２】

図 2



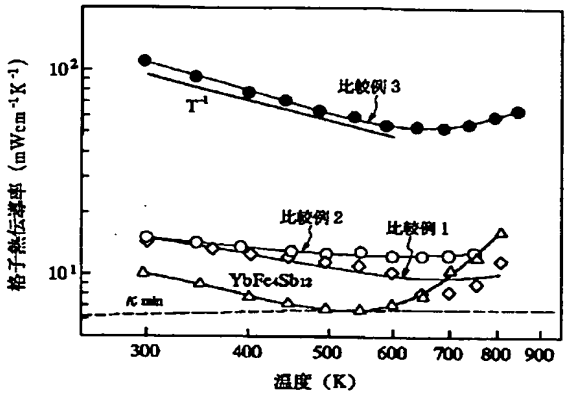
【図3】

図 3



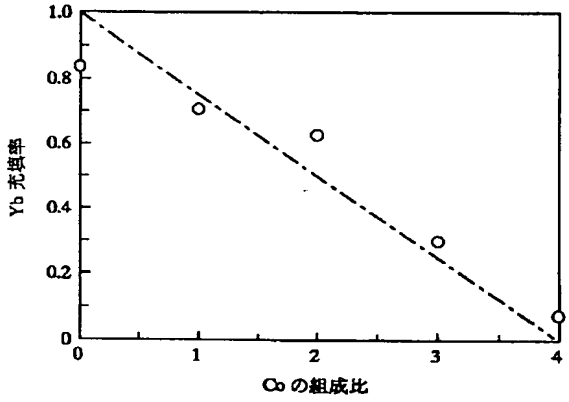
【図4】

図 4



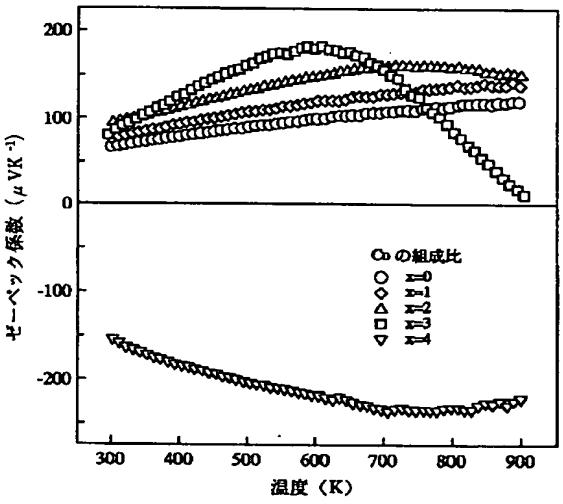
【図5】

図 5



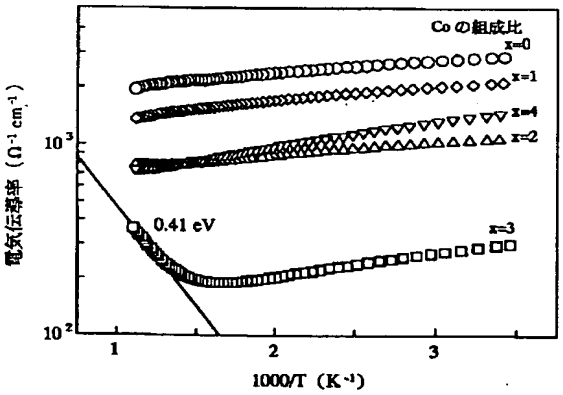
【図6】

図 6



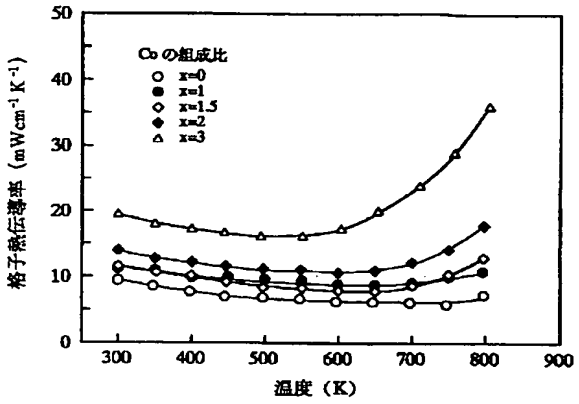
【図7】

図 7



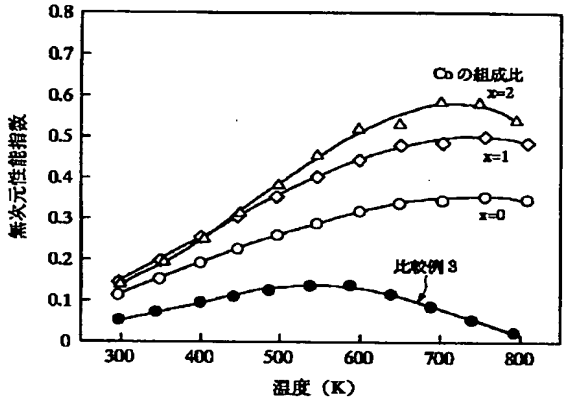
【図8】

図 8


Co の組成比
x=0
x=1
x=1.5
x=2
格子熱伝導率 (mWcm⁻¹K⁻¹)
温度 (K)

【図9】

図 9


Co の組成比
x=2
x=1
x=0
比較例3
無次元性能指数
温度 (K)